

## УД-15

**ПРИРОДА АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ФОСФИНСОДЕРЖАЩИХ  
И БЕЗФОСФИНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ  
РЕАКЦИИ МИЦОРОКИ – ХЕКА****Е. В. Ларина<sup>1</sup>, Е. В. Ярош<sup>1</sup>, А. А. Курохтина<sup>1</sup>, Н. А. Лагода<sup>1</sup>, А. Ф. Шмидт<sup>1</sup>**<sup>1</sup>НИИНУС, ФГБОУ ВО «ИГУ», 664033 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126.

E-mail: tendu90@mail.ru

Особое внимание со стороны исследовательского сообщества к реакциям кросс-сочетания вызвано, в первую очередь, их чрезвычайно высокой синтетической привлекательностью, обусловленной широчайшим спектром получаемых с высокой селективностью органических продуктов. Как следствие, к настоящему моменту реакции кросс-сочетания являются неотъемлемой частью малотоннажных производств, в том числе большого количества фармацевтических препаратов<sup>1</sup>. Например, по реакции Мицороки – Хека осуществляется синтез препаратов: рилпивирин (Edurant, синтетический противовирусный препарат из группы нуклеозидных ингибиторов обратной транскриптазы, в сочетании с другими препаратами используется для лечения ВИЧ)<sup>1</sup>, октилметоксикинамат<sup>1</sup> (Eusolex 2292, Uvinul MC80, входит в состав солнцезащитных средств для кожи), идебенон<sup>2</sup> (препарат, разработанный для лечения болезнью Альцгеймера и Паркинсона) и многих других.

Несмотря на достаточно продолжительные исследования реакций кросс-сочетания, некоторые аспекты их протекания остаются неясными. Так, например, на сегодняшний день отсутствует однозначное мнение о природе истинно каталитически активных соединений палладия, участвующих в стадии окислительного присоединения, общей для всех реакций кросс-сочетания. Достоверная информация об этой стадии, а также о природе участвующих в ней соединений палладия позволила бы осознанно подойти к разработке наиболее эффективных каталитических систем для реакций кросс-сочетания. Задачу установления природы активных интермедиатов, участвующих в конкретных стадиях каталитических циклов, можно решить путем исследований дифференциальной селективности каталитических систем, ставших доступными благодаря разработке методов анализа фазовых траекторий реакций<sup>3</sup>. Для установления природы активных комплексов, участвующих в стадии окислительного присоединения реакции Мицороки – Хека, было проведено сравнительное исследование дифференциальной селективности фосфинсодержащих и безфосфиновых каталитических систем на основе палладия в условиях конкуренции пары арилбромидов. Было установлено, что в безфосфиновых каталитических системах активными являются анионные комплексы палладия, содержащие эндогенные бромид-ионы. Анализ закономерностей дифференциальной селективности фосфинсодержащих каталитических систем позволил сделать отличный от обсуждавшегося в литературе однозначный вывод о вхождении в состав активных комплексов фосфиновых лигандов.

**Библиографический список**

1. Pd Metal Catalysts for Cross-Couplings and Related Reactions in the 21st Century: A Critical Review /A. Biffis, P. Centomo, A. Del Zotto [et al.] //Chem. Rev. – 2018. – Vol. 118, Iss. 4. – P. 2249-2295.
2. Recent Progress in the Use of Pd-Catalyzed C-C Cross-Coupling Reactions in the Synthesis of Pharmaceutical Compounds /A. F. P. Biajoli, C. S. Schwalm, J. Limberger [et al.] //J. Braz. Chem. Soc., – 2014. – Vol. 25, Iss. 12, – P. 2186-2214.
3. Schmidt A. F. Differential selectivity measurements and competitive reaction methods as effective means for mechanistic studies of complex catalytic reactions / A. F. Schmidt, A. A. Kurokhina, E. V. Larina / Catal. Sci. Technol. – 2014. – Iss. 4. – P. 3439-3457.